

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2003-078147**

(43)Date of publication of application : **14.03.2003**

(51)Int.Cl.

H01L 29/82  
H01L 21/316  
H01L 27/105  
H01L 43/08

(21)Application number : **2001-265073**

(71)Applicant : **CANON INC**

(22)Date of filing : **31.08.2001**

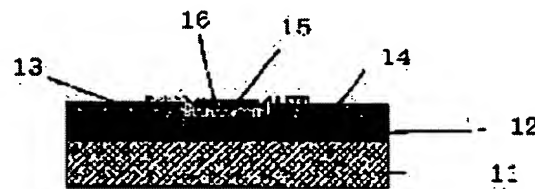
(72)Inventor : **FUJIWARA RYOJI  
WADA TAKATSUGI  
TERAMOTO YOJI**

## (54) CHARGE INJECTION SPIN TRANSISTOR

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a charge injection spin transistor which induces a charge alignment phase transition by other braking except a magnetic field and which uses the transition for a memory device.

**SOLUTION:** The charge injection spin transistor comprises a perovskite Mn oxide layer 12 having a source electrode 13, a drain electrode 14, and further a structure having a gate electrode 16 on the layer 12 via an insulating layer 15 to induce the charge alignment phase transition. In this transistor, a voltage is applied to the gate electrode 16 to control a carrier (hole) density in the layer 12. Thus, the transition is induced by other braking except the magnetic field, and this can be used for the memory device.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(43)公開日 平成15年3月14日(2003.3.14)

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 7 頁)

(71)出願人 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 藤原 良治  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 和田 隆亜  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74)代理人 100088096  
弁理士 福森 久夫

**最終頁に続く**

(2) 開2003-78147 (P2003-7) 截綴

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に設けられた電荷整列相転移効果を持つ酸化物層、並びにソース電極、ドレイン電極と、ゲート電極間に形成された該ゲート電極からの電荷を注入する酸化物層とを有して構成されたことを特徴とする電荷注入型スピントランジスタ。

【請求項2】 請求項1記載の電荷注入型スピントランジスタにおいて電荷整列相転移効果を持つ酸化物層は、 $\text{MnO}_3$  を母体とするMn系ペロブスカイト酸化物であることを特徴とする電荷注入型スピントランジスタ。

【請求項3】 請求項2記載の電荷注入型スピントランジスタにおいて、前記Mn系ペロブスカイト酸化物は、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  なる構造を有したCaを添加した $\text{PrCaMnO}_3$  であることを特徴とする請求項1に記載の電荷注入型スピントランジスタ。

【請求項4】 請求項2記載の電荷注入型スピントランジスタにおいて、前記Mn系ペロブスカイト酸化物は、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  なる構造を有したSrを添加した $\text{NdSrMnO}_3$  であることを特徴とする請求項1に記載の電荷注入型スピントランジスタ。

【請求項5】 請求項1乃至4の何れかに記載の電荷注入型スピントランジスタにおいて、前記基体は $\text{SrTiO}_3$  単結晶体であることを特徴とする請求項1記載の電荷注入型スピントランジスタ。

【請求項6】 請求項1乃至4の何れかに記載の電荷注入型スピントランジスタにおいて、前記基体が表面に熱酸化シリコンを有するシリコンであることを特徴とする請求項1記載の電荷注入型スピントランジスタ。

【請求項7】 請求項1乃至4の何れかに記載の電荷注入型スピントランジスタにおいて、前記基体が $\text{MgO}$  単結晶体であることを特徴とする請求項1記載の電荷注入型スピントランジスタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、大容量メモリやセンサーに利用可能な磁気抵抗効果を用いた電荷注入型スピントランジスタに関し、特に、電流あるいは電荷によって誘起される電荷整列相転移を用いた電荷注入型スピントランジスタに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、電荷注入型スピントランジスタは、例えば、メモリに適用される。昨今のメモリの動向を考えると、強誘電体を用いた強誘電体キャパシタメモリ（FRAM（登録商標））の開発発展に注力していると言えよう。最近の強誘電体のメモリ応用の分野においては電界効果型メモリ素子（FE-FET）が注目されており、期待通りに動作すれば究極のメモリと言える。

【0003】 一方磁気メモリも、情報化社会の発展に伴い年々高密度化を続けており、現在では年率60%の面

記憶密度の増加率で推移している。近い将来には15～30 Mbit/m<sup>2</sup>（10～20 Gbit/in<sup>2</sup>）クラスの面密度記憶の磁気メモリが出現するものと考えられる。このような高密度記憶への応用に向けては、磁気抵抗率（MR比）の大きな変調が重要である。ヘッドを例にとると現在MR比（Magnetoresistive）ヘッドが使われているが、最近ではより感度の高いスピンバルブGMRヘッドが使われ始めた。MR比の値としては、MR膜で2%、スピンバルブ膜で7%程度である。更に、上記磁気抵抗効果を磁気ランダム・アクセス・メモリ（MRAM）への応用の試みも試験的に開始されつつある。

【0004】 上記のMR比が大きくとれる現象として、Fe/Cr金属人工格子を代表とする磁性多層膜の巨大磁気抵抗効果〔GMRと略す、例えば、M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. E. tienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazal as: Phys. Rev. Lett., 61(1988), 2472〕や、強磁性トンネル接合での磁気抵抗効果〔TMRと略す、例えば、T. Miyazaki and N. Tezuka: J. Magn. Magn. Mater. 139(1995) L231〕等の研究も盛んに行われている。これらの文献等で報告された最大の飽和磁気抵抗変化は、25%以下のオーダーである。

【0005】 更に大きな磁気抵抗変化を示す現象に、超巨大磁気抵抗効果（Colossal Magnetoresistance effect: CMR）〔A. Asamitsu, Y. Morimoto, Y. Tomioka, T. Arima and Y. Tokura: Nature, 373(1995) 407〕が最近注目されている。

【0006】 上記の効果とは、ここ数年のうちに再発見されたペロブスカイト型Mn酸化物 $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ （RはLa, Pr, Ndなどの+3価の希土類イオン、AはCa, Sr, Ba, Pbなどの+2価のイオン）において観察される巨大な負のMR効果、さらにはMR効果の究極ともいえる磁場誘起絶縁体-金属転移（field-induced insulator-metal transition）を指す。この系における著しい特徴の一つは、 $\text{R}^{3+}$ イオンを $\text{A}^{2+}$ イオンで一部（x）置換しキャリアドーピングを行うと絶縁体-金属転移を起こし、さらに強磁性金属相がキュリー温度 $T_c$ 以下で出現することである。

【0007】 この系の第2の特徴は、種々の（ $\text{R}^{3+}$ 、 $\text{A}^{2+}$ ）の組み合わせによって、キャリア密度xとキャリアのトランスファー積分（伝達相互作用）t、即ち、1電子バンド幅Wという2つのパラメータをかなり精密に制御できることである。例えば、CMR材料として $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ （x=0.175）を例にとると、 $T=283\text{K}$ ではMR比が90%（ $H=0$ と $H=15$ ステラの比）、また、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ （x=0.3）を例にとると、 $T=20\text{K}$ ではMR比が10<sup>11</sup>（ $H=0$ と $H=6$ テスラの比）もの大きさになる。

(3) 開2003-78147 (P2003-71A)

【0008】また、本発明と技術分野の類似する他の従来例として、特開平10-255481号公報がある。本従来例は、バルクのペロブスカイト型Mn酸化物( $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ )に電圧を印加することにより誘起される電荷整列相転移を、メモリに応用しようとしたものである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の従来技術では、ペロブスカイト型Mn酸化物において大きなMR比を得る場合には、大きな外部磁場を印加する必要がある。また、上記従来の特開平10-255481号公報では、高抵抗状態と低抵抗状態を実現だけで、メモリデバイスとしての機能は果たしていない問題を伴う。

【0010】本発明は、磁場以外の他の制動によって電荷整列相転移を誘起させこれをメモリデバイスに用いた電荷注入型スピントランジスタを提供することを目的とする。より詳細には、本発明は、ペロブスカイト型Mn酸化物層にソース、ドレイン電極を設け、さらに上記電荷整列相転移を誘起させるためにペロブスカイト型Mn酸化物層上に絶縁層を介してゲート電極を有し、ゲート電極に電圧を印加することにより、ペロブスカイト型Mn酸化物層内のキャリア(ホール)密度を制御する電荷注入型スピントランジスタを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するため、請求項1記載の発明の電荷注入型スピントランジスタは、基体上に設けられた電荷整列相転移効果を持つ酸化物層、並びにソース電極、ドレイン電極と、ソース電極、ドレイン電極とゲート電極間に形成されたこのゲート電極から電荷を注入する酸化物層とを有して構成されたことを特徴としている。

【0012】請求項2記載の発明では、請求項1記載の電荷注入型スピントランジスタにおいて、電荷整列相転移効果を持つ酸化物層は、 $\text{MnO}_3$ を母体とするMn系ペロブスカイト酸化物であるといふ。

【0013】請求項3記載の発明では、請求項2記載の電荷注入型スピントランジスタにおいて、Mn系ペロブスカイト酸化物は、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ なる構造を有したCaを添加した $\text{PrCaMnO}_3$ であるといふ。

【0014】請求項4記載の発明では、請求項1に記載の電荷注入型スピントランジスタにおいて、前記Mn系ペロブスカイト酸化物は、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ なる構造を有したSrを添加した $\text{NdSrMnO}_3$ であるといふ。

【0015】請求項5記載の発明では、請求項1乃至4の何れかに記載の電荷注入型スピントランジスタにおいて、前記基体は $\text{SrTiO}_3$ 単結晶体であるといふ。

い。

【0016】請求項6記載の発明では、請求項1乃至4の何れかに記載の電荷注入型スピントランジスタにおいて、前記基体が表面に熱酸化シリコンを有するシリコンであるといふ。

【0017】請求項7記載の発明では、請求項1乃至4の何れかに記載の電荷注入型スピントランジスタにおいて、前記基体が $\text{MgO}$ 単結晶体であるといふ。

【0018】

【発明の実施の形態】次に、添付図面を参照して本発明による電荷注入型スピントランジスタの実施の形態を詳細に説明する。図1～図7を参照すると、本発明の電荷注入型スピントランジスタの一実施形態が示されている。

【0019】図1は、本発明を適用可能な電荷注入型スピントランジスタの基本構成を示す模式図である。同図1において、本実施形態の電荷注入型スピントランジスタは、基体11、ペロブスカイト型Mn酸化物層12、ソース電極13、ドレイン電極14、絶縁層15、ゲート電極16とを有して構成される。

【0020】基体11は、積層するペロブスカイト型Mn酸化物層12の格子定数に近い格子定数をもつ物質を用いて構成される。絶縁層15は、上記ゲート電極16とペロブスカイト型Mn酸化物層12との間の絶縁をとるための層である。ゲート電極16は、上記ペロブスカイト型Mn酸化物層12の電荷整列相転移を誘起させるために電荷を注入するための電極である。

【0021】次に、本発明のスピントランジスタの動作を図2に基づいて説明する。図2は、本発明の電荷注入型スピントランジスタの書き込み時、メモリ時、消去時の状態を模式的に表した図である。尚図2中の各構成部は、ペロブスカイト型Mn酸化物層22、上記ペロブスカイト型Mn酸化物層に電荷を注入・引き抜きが行われ相転移が起こる部分221、ソース電極23、ドレイン電極24、上記ペロブスカイト型Mn酸化物層22の電荷整列相転移を誘起させるために電荷を注入するゲート電極26、上記ゲート電極26とペロブスカイト型Mn酸化物層22との間の絶縁をとるための絶縁層25である。

【0022】また図3は、図2における各状態に対応するソース・ドレイン間の導電率を示している。図3において、符号aはゲート電極に負の電位を印加した状態で図2(a)に相当し、図2の部分221が強磁性金属層に層転移し低抵抗状態になっており、書き込みが行われている状態を表す。図2(b)はゲート電極に符号aの場合と逆の極性の電位を印加した状態であり、図3においては符号bに相当し、図2の部分221が常磁性絶縁体層に層転移し高抵抗状態になっており、消去が行われている状態を表す。図2(c)は図3において符号aのゲート電位から符号bのゲート電位に電位を減少させた

(4) 開2003-78147 (P2003-7@:0A)

途中の状態であり、図3の符号cに相当し低抵抗状態を保持している状態を表す。図2(d)は図3における符号bのゲート電位から符号aのゲート電位に電位を増加させている途中の状態であり、図3における符号dに相当し、高抵抗状態を保持している状態を表す。図3から明らかなように、以上説明した符号aから符号dまでの状態を経ることで、ソースドレイン間の抵抗(導電率)はヒステリシスを描くことになり、メモリ素子を実現できる。

【0023】

【実施例】以下に本発明の電荷注入型スピントランジスタの実施例を示し、本発明を詳しく説明する。

【0024】(実施例1) 図4に、本発明の電荷注入型スピントランジスタにおける一つの実施形態の模式図を示す。図4において本実施形態の電荷注入型スピントランジスタは、チタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ : STOと略記する)単結晶基板により構成される基体41  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  により構成されるペロブスカイト型Mn酸化物層42、Pt電極であるソース電極43、Pt電極であるドレイン電極44、上記ゲート電極46とペロブスカイト型Mn酸化物層42との間の絶縁をとるための $\text{SiO}_2$ である絶縁層45、上記ペロブスカイト型Mn酸化物層42の電荷整列相転移を誘起させるために電荷を注入するためのPt電極であるゲート電極46、を有して構成される。

【0025】次に本発明の電荷注入型スピントランジスタの作製方法について図5を用いて説明する。

【0026】工程(1); 基体51として上記に述べたSTO単結晶基板を用い、これを充分洗浄しておく。

工程(2); 該基板51上にPr-Ca-Mnゾル溶液をスピコートして、Pr-Ca-Mnゲル膜を形成する。次に大気中250℃で30分焼成し脱有機・脱水を行った後、大気中1000℃で3時間焼成し  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  薄膜を700Å形成する。

工程(3); 工程(2)の操作を3回繰り返して  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  薄膜52を約2000Å形成する。

工程(4); 上記  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  薄膜上に、白金ソース電極53を1000Å、白金ドレイン電極54を1000Åスパッタ法にて作製する。尚、各白金電極のこの  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  薄膜に対する密着性を向上させるため、白金の下地としてTiを50Åあらかじめスパッタしておく。

工程(5); 上記  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  薄膜を挟む白金ソース電極53、白金ドレイン電極54間に反応性スパッター法を用いて、絶縁層として  $\text{SiO}_2$  を1000Åスパッタする。

工程(6); 最後に上記絶縁層上にゲート電極として白金を1000Åスパッタ成膜して、デバイスを完成させる。

【0027】尚、上記工程(2)に用いたゾルゲル溶液の調整法を図6をもとに説明する。

【0028】まず、Pr、Caに対してそれぞれPrアルコールシド、Caアルコールシドを、またMnに対してMnカルボン酸塩を選ぶ。ここで好ましくはアルコールシドはメトキシド、エトキシド、イソプロポキシド、n-プロポキシド、n-ブトキシド、sec-ブトキシド、tert-ブトキシドが良好な結果を与える。これらの金属原料を所望の組成比が得られるよう秤量する。

【0029】次に前記の金属原料を有機溶媒中に溶解させるが、この有機溶媒としてはアルコール、アルコールシドアルコール等を用いることができる。好ましくはアルコールはメタノール、エタノール、イソプロパノール(IPAと略記)、n-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、アルコールシドアルコールは2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-プロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノールが良好な結果を与える。またトルエン、キシレンも良好な結果を与える。

【0030】具体的には以下のような手順によりゾルゲル溶液を調整する。まず、Prアルコールシド、Caアルコールシドをアルコール、アルコールシドアルコールのいずれか、あるいはその両方に溶解させた溶液を溶液1とし(図6ではIPAを例としている)、Mnカルボン酸塩をアルコール、アルコールシドアルコールのいずれか、あるいはその両方に溶解させた溶液を溶液2とする。次に溶液1と溶液2を混合した溶液を80~130℃で還流し、Pr-Ca-Mnゾルゲル溶液を得る。

【0031】このようにして得られたスピントランジスタのゲート電極電圧とソースドレイン間の抵抗率の関係を測定したところ、図7のようになり、トランジスタとしての特性を確認した。

【0032】(実施例2) 実施例1の図5の工程(2)、工程(3)においてゾルゲル法の代わりにレーザーアブレーション法を用い、その他は実施例1と同一の工程で本発明のスピントランジスタを作製した。

【0033】表1に本実施例2に用いたレーザーアブレーションの条件を示す。尚、ターゲットは以下のように作製した。即ち、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ と $\text{CaCO}_3$ および $\text{Mn}_3\text{O}_4$ の各粉末を、Pr:Ca:Mnの原子比が、0.7:0.3:1になる割合で秤量し、これにエタノールを加えて、めのう乳鉢で40分かき混ぜた。そして前記混合物を大気中にて1000℃で24時間焼成し、粉碎した後再び混合し更にもう一度焼成し、粉碎混合した。得られた粉末混合物を1ton/cm<sup>2</sup>でプレスし、大気中にて1100℃で48時間加熱し焼成してターゲットを作製した。

【0034】

【表1】

(5) 開2003-78147 (P2003-7XA)

基板温度	780°C
酸素分圧	400mTorr
ターゲット上でのレーザーエネルギー密度	2 J/cm <sup>2</sup>
基板間距離	8cm
堆積速度	0.25 Å/pulse
レーザーのパルス周期	8Hz
レーザー波長	248nm
パルスあたりの最大エネルギー	1.5 J
パルス幅	20ns
膜厚	2000 Å

このようにして得られたスピントランジスタのゲート電極電圧とソースドレイン間の抵抗率の関係を測定したところ、実施例1と同様な特性が得られた。

【0035】(実施例3) 本実施例3では、実施例1の  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  薄膜のかわりに  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  薄膜を用いたところ、温度50Kにおいて実施例1と同様なヒステリシスが得られた。

【0036】尚、上述の実施形態は、本発明の好適な実施の一例である。但し、これに限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変形実施が可能である。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ペロブスカイト型Mn酸化物層にソース、ドレイン電極を設け、さらに上記電荷整列相転移を誘起させるために上記ペロブスカイト型Mn酸化物層上に絶縁層を介してゲート電極を有する構造実現している。このことで、磁場以外の他の制動によって電荷整列相転移を誘起させ、これをメモリデバイスに用いることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電荷注入型スピントランジスタの構成

を説明する模式図である。

【図2】本発明における電荷注入型スピントランジスタの動作原理説明するモデル図である。

【図3】本発明における電荷注入型スピントランジスタのヒステリシスを示す図である。

【図4】本発明の電荷注入型スピントランジスタの実施例の一例である。

【図5】本発明の電荷注入型スピントランジスタの作製工程図である。

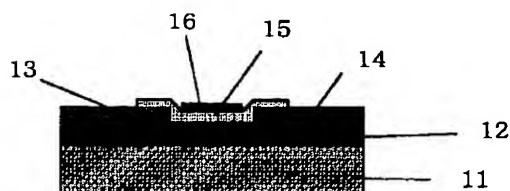
【図6】本発明に用いるゾルゲル溶液の調整工程図である。

【図7】本発明の電荷注入型スピントランジスタのゲート電圧とソースドレイン間の抵抗率の関係を示す図である。

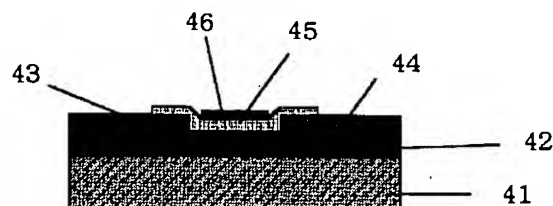
【符号の説明】

- 11, 41, 51, : 基体 (STO)
- 12, 31, 42, 52 : ペロブスカイトMn酸化物層
- 13, 43, 53 : ソース電極
- 14, 44, 54 : ドレイン電極
- 15, 32, 45, 55 : 絶縁層
- 16, 33, 46, 56 : ゲート電極

【図1】

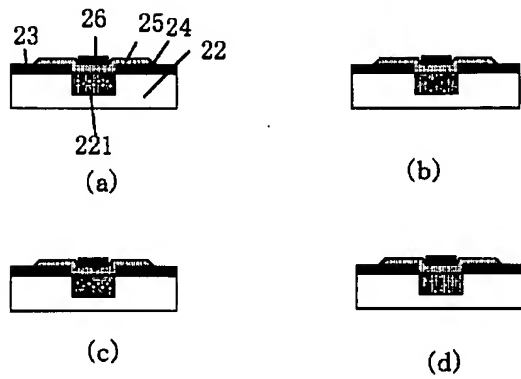


【図4】

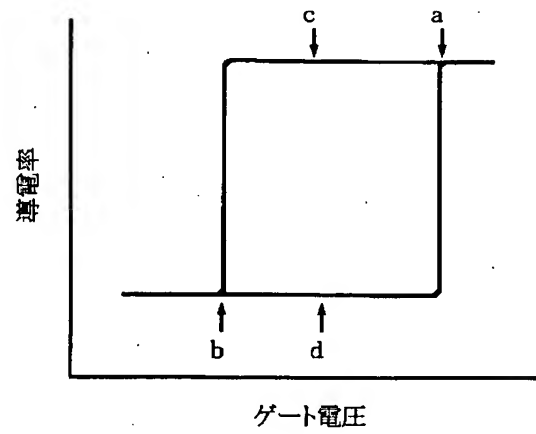


(6) 開2003-78147 (P2003-7 譯織)

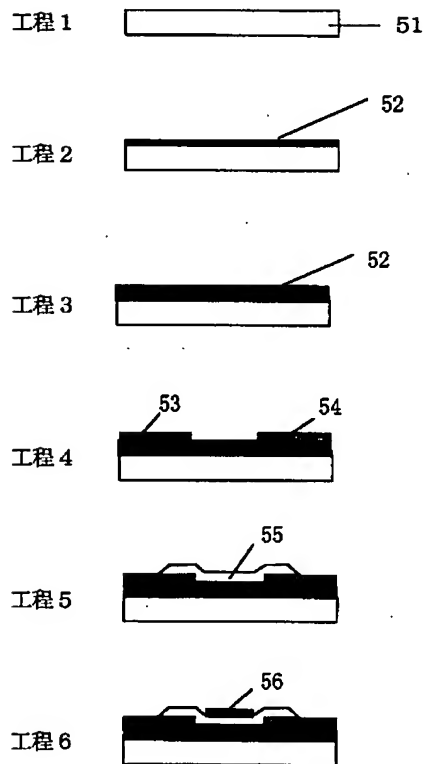
【図2】



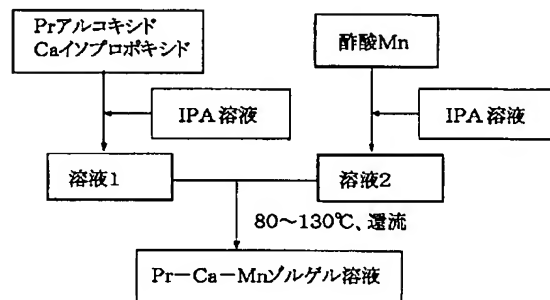
【図3】



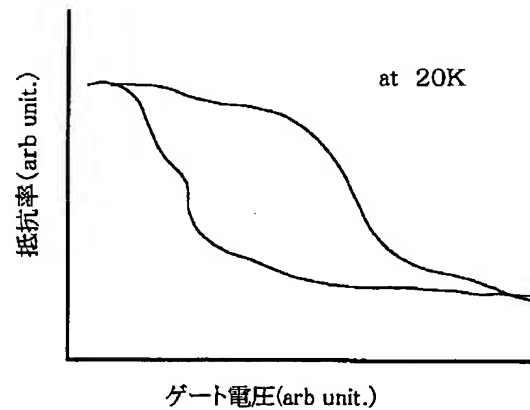
【図5】



【図6】



【図7】





(7) 開2003-78147 (P2003-7)UA)

フロントページの続き

(72)発明者 寺本 洋二  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ  
ン株式会社内

Fターム(参考) 5F058 BA11 BB06 BD01 BD04 BD05  
BF12 BF46 BH01 BJ01  
5F083 FZ10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**